

10/53279

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004 年 5 月 27 日 (27.05.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/044088 A1

(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C09K 11/06, H05B 33/14, 33/22 (72) 発明者; および  
 (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 舟橋 正和 (FUMIO NAHASHI, Masakazu) [JP/JP]; 〒299-0205 千葉県袖ヶ浦市上泉 1280 番地 Chiba (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/013366 (74) 代理人: 大谷 保, 外 (OHTANI, Tamotsu et al.); 〒105-0001 東京都港区虎ノ門三丁目 25 番 2 号 ブリヂストン虎ノ門ビル 6 階 大谷特許事務所 Tokyo (JP).

(22) 国際出願日: 2003 年 10 月 20 日 (20.10.2003) (81) 指定国(国内): CN, IN, JP, KR, US.

(25) 国際出願の言語: 日本語 (84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願 2002-327956 (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 出光興産株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒100-8321 東京都千代田区丸の内三丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).

2002 年 11 月 12 日 (12.11.2002) JP

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: MATERIAL FOR ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE USING SAME

A1 (54) 発明の名称: 有機エレクトロルミネッセンス素子用材料及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子

WO 2004/044088 (57) Abstract: A material for organic electroluminescent devices composed of an aromatic amine derivative of specific structure wherein a chrysene structure is connected with an amine structure is disclosed. An organic electroluminescent device comprising one or more organic thin film layers which are interposed between a cathode and an anode and include at least a light-emitting layer contains the above-described material independently or as a component of a mixture in at least one of the organic thin film layers. The material enables a long life, high luminous efficiency and blue emission with high color purity.

(57) 要約: クリセン構造とアミン構造が連結している特定構造の芳香族アミン誘導体からなる有機エレクトロルミネッセンス素子用材料、並びに陰極と陽極間に少なくとも発光層を含む一層又は複数層からなる有機薄膜層が挟持されている有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機薄膜層の少なくとも 1 層が、前記有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を単独又は混合物の成分として含有する有機エレクトロルミネッセンス素子であり、寿命が長く、高発光効率で、色純度の高い青色発光が得られる有機エレクトロルミネッセンス素子用材料及びそれを使用した有機エレクトロルミネッセンス素子を提供する。

## 明 細 書

## 有機エレクトロルミネッセンス素子用材料及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子

## 技術分野

本発明は壁掛けテレビの平面発光体やディスプレイのバックライト等の光源として使用され、寿命が長く、高発光効率で、色純度の高い青色発光が得られる有機エレクトロルミネッセンス素子用材料及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子に関するものである。

## 背景技術

有機物質を使用した有機エレクトロルミネッセンス（EL）素子は、固体発光型の安価な大面積フルカラー表示素子としての用途が有望視され、多くの開発が行われている。一般にEL素子は、発光層及び該層をはさんだ一対の対向電極から構成されている。発光は、両電極間に電界が印加されると、陰極側から電子が注入され、陽極側から正孔が注入される。さらに、この電子が発光層において正孔と再結合し、励起状態を生成し、励起状態が基底状態に戻る際にエネルギーを光として放出する現象である。

従来の有機EL素子は、無機発光ダイオードに比べて駆動電圧が高く、発光輝度や発光効率も低かった。また、特性劣化も著しく実用化には至っていなかった。最近の有機EL素子は徐々に改良されているものの、さらになる高発光効率、長寿命が要求されている。

例えば、単一のモノアントラセン化合物を有機発光材料として用いる技術が開示されている（特開平11-3782号公報）。しかしながら、この技術においては、例えば電流密度 $165\text{ mA/cm}^2$ において、 $1650\text{ cd/m}^2$ の輝度

しか得られておらず、効率は  $1 \text{ cd}/\text{A}$  であって極めて低く、実用的ではない。また、単一のビスマントラセン化合物を有機発光材料として用いる技術が開示されている（特開平 8-12600 号公報）。しかしながら、この技術においても、効率は  $1 \sim 3 \text{ cd}/\text{A}$  程度で低く、実用化のための改良が求められていた。一方、有機発光材料として、ジスチリル化合物を用い、これにスチリルアミンなどを添加したもの用いた長寿命の有機EL素子が提案されている（国際公開 94/06157 号公報）。しかしながら、この素子は、半減寿命が十分長くなく、さらなる改良が求められていた。

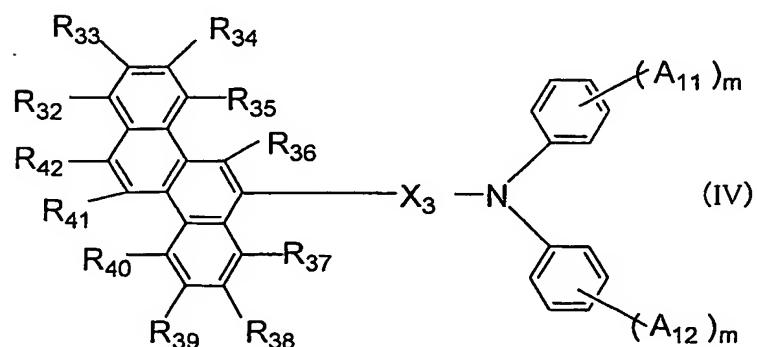
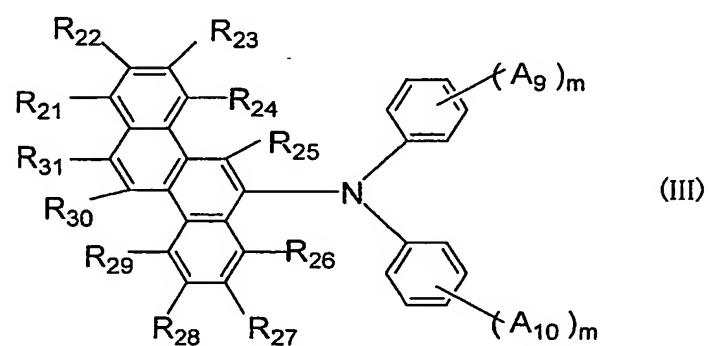
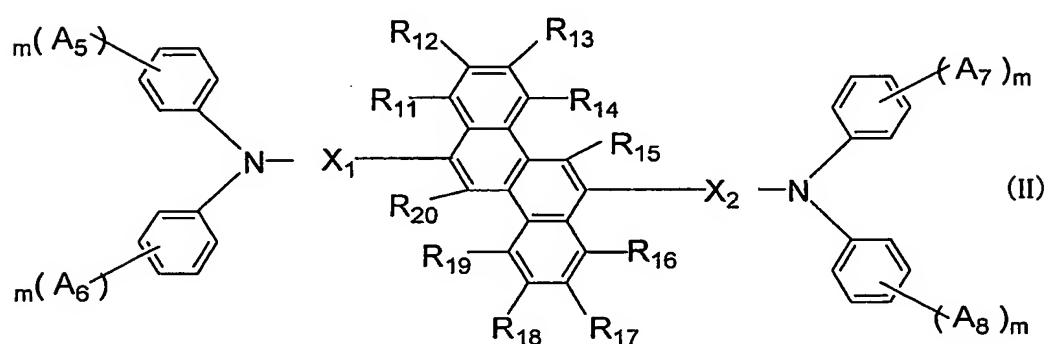
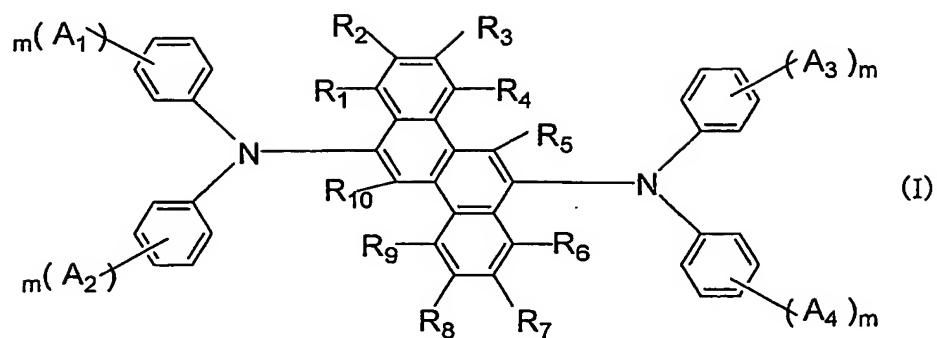
また、モノもしくはビスマントラセン化合物とジスチリル化合物を有機発光媒体層として用いた技術が開示されている（特開 2001-284050 号公報）。しかしながら、これらの技術においては、スチリル化合物の共役構造により発光スペクトルが長波長化して色純度を悪化させていた。

### 発明の開示

本発明は、前記の課題を解決するためになされたもので、寿命が長く、高発光効率で、色純度の高い青色発光が得られる有機EL素子用材料及びそれを使用した有機EL素子を提供することを目的とするものである。

本発明者らは、前記の好ましい性質を有する有機EL素子用材料及びそれを使用した有機EL素子を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、下記一般式 (I) ~ (IV) のいずれかで表されるクリセン構造とアミン構造が連結している芳香族アミン誘導体を利用することによりその目的を達成し得ることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

すなわち、本発明は、下記一般式 (I) ~ (IV) のいずれかで表される芳香族アミン誘導体からなる有機EL素子用材料を提供するものである。



(式中、 $A_1 \sim A_{12}$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルキル基、置換もしくは無置換の核炭素数5～50のアリール基、置換もしくは無置換の核炭素数3～50のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコキシリル基、置換もしくは無置換の核炭素数5～50のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の核炭素数5～50のアリールアミノ基、置換もしくは無置換の炭素数1～20のアルキルアミノ基、又はハロゲン原子を表し、 $m$ は0～5の整数を表す。 $m$ が2以上の場合、 $A_1 \sim A_{12}$ は、それぞれ同一でも異なっていてもよく、互いに連結して飽和もしくは不飽和の環を形成していてもよい。また、 $A_1$ と $A_2$ 、 $A_3$ と $A_4$ 、 $A_5$ と $A_6$ 、 $A_7$ と $A_8$ 、 $A_9$ と $A_{10}$ 、 $A_{11}$ と $A_{12}$ は、それぞれ、連結して飽和もしくは不飽和の環を形成していてもよい。ただし、一般式(I)において $A_1 \sim A_4$ の全てが水素原子である場合はなく、一般式(II)において $A_5 \sim A_8$ の全てが水素原子である場合ではなく、一般式(III)において $A_9$ 及び $A_{10}$ が共に水素原子である場合はなく、一般式(IV)において $A_{11}$ 及び $A_{12}$ が共に水素原子である場合はない。

$R_1 \sim R_{12}$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の炭素数1～20のアルキル基、置換もしくは無置換の核炭素数6～20のアリール基、又はシアノ基を表す。

$X_1 \sim X_3$ は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核炭素数6～20のアリーレン基を表す。)

また、本発明は、陰極と陽極間に少なくとも発光層を含む一層又は複数層からなる有機薄膜層が挟持されている有機EL素子において、該有機薄膜層の少なくとも1層が、前記有機EL素子用材料を単独又は混合物の成分として含有する有機EL素子、並びに該発光層が、前記有機EL素子用材料を0.1～20重量%含有する有機EL素子を提供するものである。

#### 図面の簡単な説明

図1は、合成例1で得られた本発明の有機EL素子用材料である化合物(1)のNMRスペクトルを示す図である。

図2は、合成例2で得られた本発明の有機EL素子用材料である化合物(2)のNMRスペクトルを示す図である。

図3は、合成例3で得られた本発明の有機EL素子用材料である化合物(5)のNMRスペクトルを示す図である。

図4は、合成例4で得られた本発明の有機EL素子用材料である化合物(6)のNMRスペクトルを示す図である。

図5は、合成例5で得られた本発明の有機EL素子用材料である化合物(8)のNMRスペクトルを示す図である。

図6は、合成例6で得られた本発明の有機EL素子用材料である化合物(9)のNMRスペクトルを示す図である。

図7は、合成例7で得られた本発明の有機EL素子用材料である化合物(10)のNMRスペクトルを示す図である。

図8は、合成例8で得られた本発明の有機EL素子用材料である化合物(11)のNMRスペクトルを示す図である。

図9は、合成例9で得られた本発明の有機EL素子用材料である化合物(12)のNMRスペクトルを示す図である。

図10は、合成例10で得られた本発明の有機EL素子用材料である化合物(14)のNMRスペクトルを示す図である。

図11は、合成例11で得られた本発明の有機EL素子用材料である化合物(19)のNMRスペクトルを示す図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明の有機EL素子用材料は、上記一般式(I)～(IV)のいずれかで表される芳香族アミン誘導体からなるものである。

一般式(I)～(IV)において、A<sub>1</sub>～A<sub>12</sub>は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の炭素数1～50(好ましくは、炭素数1～20)のアルキル基、置換もしくは無置換の核炭素数5～50のアリール基(好ましくは、核炭素数5～20)、置換もしくは無置換の核炭素数3～50(好ましくは、核炭素数5～12)のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～50(好ましくは、炭素数1～6)のアルコキシル基、置換もしくは無置換の核炭素数5～50(好ましくは、核炭素数5～18)のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の核炭素数5～50(好ましくは、核炭素数5～18)のアリールアミノ基、置換もしくは無置換の炭素数1～20(好ましくは、炭素数1～6)のアルキルアミノ基、又はハロゲン原子を表す。

A<sub>1</sub>～A<sub>12</sub>の置換もしくは無置換のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ステアリル基、2-フェニルイソプロピル基、トリクロロメチル基、トリフルオロメチル基、ベンジル基、 $\alpha$ -フェノキシベンジル基、 $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル基、 $\alpha$ ,  $\alpha$ -メチルフェニルベンジル基、 $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジトリフルオロメチルベンジル基、トリフェニルメチル基、 $\alpha$ -ベンジルオキシベンジル基等が挙げられる。

A<sub>1</sub>～A<sub>12</sub>の置換もしくは無置換のアリール基としては、例えば、フェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、4-エチルフェニル基、ビフェニル基、4-メチルビフェニル基、4-エチルビフェニル基、4-シクロヘキシルビフェニル基、ターフェニル基、3, 5-ジクロロフェニル基、ナフチル基、5-メチルナフチル基、アントリル基、ピレニル基等が挙げられる。

A<sub>1</sub>～A<sub>12</sub>の置換もしくは無置換のシクロアルキル基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

$A_1 \sim A_{12}$ の置換もしくは無置換のアルコキシル基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、各種ペンチルオキシ基、各種ヘキシルオキシ基等が挙げられる。

$A_1 \sim A_{12}$ の置換もしくは無置換のアリールオキシ基としては、例えば、フェノキシ基、トリルオキシ基、ナフチルオキシ基等が挙げられる。

$A_1 \sim A_{12}$ の置換もしくは無置換のアリールアミノ基としては、例えば、ジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基、ジナフチルアミノ基、ナフチルフェニルアミノ基等が挙げられる。

$A_1 \sim A_{12}$ の置換もしくは無置換のアルキルアミノ基としては、例えば、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジヘキシルアミノ基等が挙げられる。

$A_1 \sim A_{12}$ のハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等が挙げられる。

ただし、一般式(I)において $A_1 \sim A_4$ の全てが水素原子である場合ではなく、一般式(II)において $A_5 \sim A_8$ の全てが水素原子である場合ではなく、一般式(III)において $A_9$ 及び $A_{10}$ が共に水素原子である場合ではなく、一般式(IV)において $A_{11}$ 及び $A_{12}$ が共に水素原子である場合はない。

$m$ は0～5の整数を表し、0～2であると好ましい。 $m$ が2以上の場合、 $A_1 \sim A_{12}$ は、それぞれ同一でも異なっていてもよく、互いに連結して飽和又は不飽和の環を形成していてもよい。また、 $A_1$ と $A_2$ 、 $A_3$ と $A_4$ 、 $A_5$ と $A_6$ 、 $A_7$ と $A_8$ 、 $A_9$ と $A_{10}$ 、 $A_{11}$ と $A_{12}$ は、それぞれ、連結して飽和又は不飽和の環を形成していてもよい。

$R_1 \sim R_{12}$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の核炭素数1～20のアルキル基、置換もしくは無置換の核炭素数6～20のアリール基、又はシアノ基を表す。

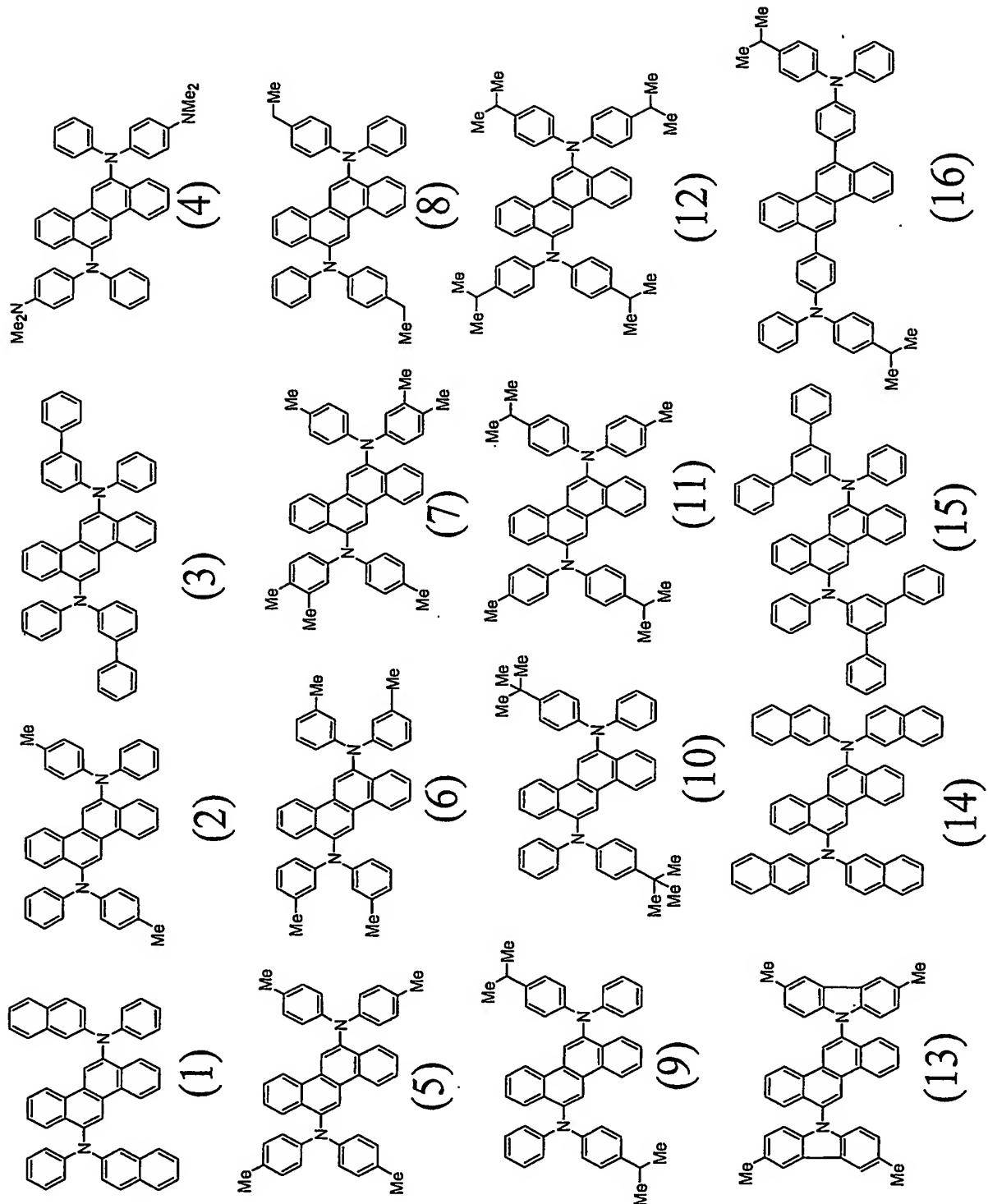
$R_1 \sim R_{12}$ の置換もしくは無置換のアルキル基及びアリール基の具体例として

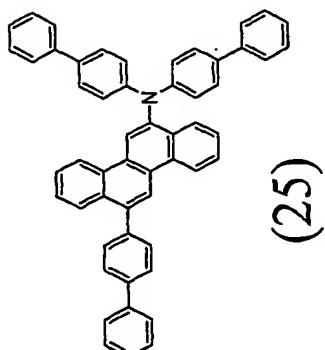
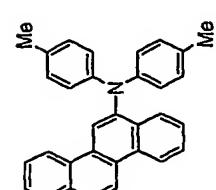
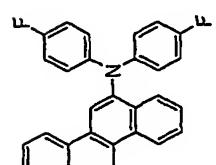
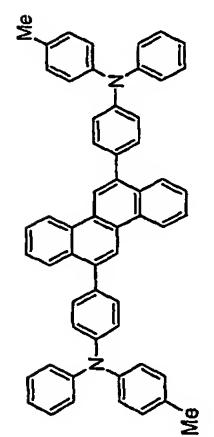
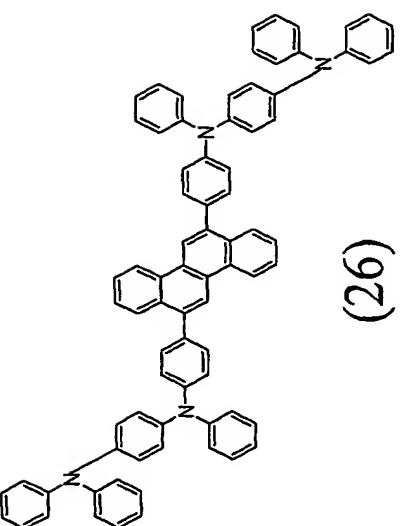
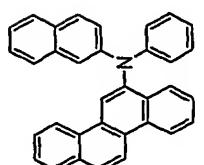
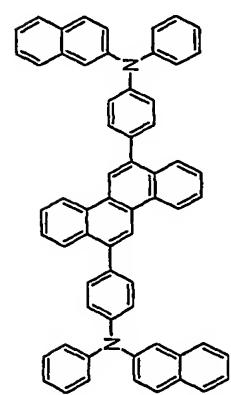
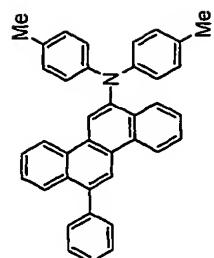
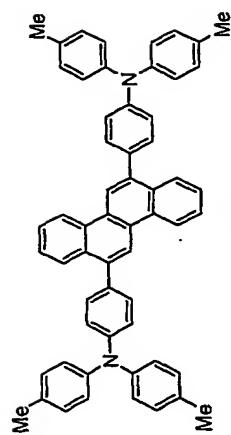
は、前記A<sub>1</sub>～A<sub>12</sub>と同様のものが挙げられる。

X<sub>1</sub>～X<sub>3</sub>は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核炭素数6～20のアリーレン基を表す。

X<sub>1</sub>～X<sub>3</sub>の置換もしくは無置換のアリーレン基としては、例えば、フェニル、ビフェニル、ターフェニル、ナフタレン、フルオレンなどから形成されるか又はこれらを互いに複数連結し形成される2価の基などが挙げられる。

本発明の一般式(I)～(IV)のいずれかで表される芳香族アミン誘導体の具体例を以下に示すが、これら例示化合物に限定されるものではない。なお、Meはメチル基を示す。





本発明の一般式 (I) ~ (IV) のいずれかで表される化合物は、クリセン構造と置換基を有するベンゼン環で置換されたアミン構造が連結していることにより、化合物同士の会合が防止されるため、寿命が長くなる。また、固体状態で強い蛍光性を持ち、電場発光性にも優れ、蛍光量子効率が0.3以上である。さらに、金属電極又は有機薄膜層からの優れた正孔注入性及び正孔輸送性、金属電極又は有機薄膜層からの優れた電子注入性及び電子輸送性を併せて持ち合わせているので、有機EL素子用発光材料として有効に用いられ、さらに、他の正孔輸送性材料、電子輸送性材料又はドーピング材料を使用してもさしつかえない。

本発明の有機EL素子は、陽極と陰極間に一層又は多層の有機薄膜を形成した素子である。一層型の場合、陽極と陰極との間に発光層を設けている。発光層は、発光材料を含有し、それに加えて陽極から注入した正孔、又は陰極から注入した電子を発光材料まで輸送させるために、正孔注入材料又は電子注入材料を含有しても良い。一般式 (I) ~ (IV) の化合物は、高い発光特性を持ち、優れた正孔注入性、正孔輸送特性及び電子注入性、電子輸送特性を有しているので、発光材料として発光層に使用することができる。

本発明の有機EL素子においては、発光層が、本発明の有機EL素子用材料を0.1~20重量%含有すると好ましく、1~10重量%含有するとさらに好ましい。また、本発明の有機EL素子用材料は、極めて高い蛍光量子効率、高い正孔輸送能力及び電子輸送能力を併せ持ち、均一な薄膜を形成することができるの、本発明の発光材料のみで発光層を形成することも可能である。

多層型の有機EL素子としては、(陽極/正孔注入層/発光層/陰極)、(陽極/発光層/電子注入層/陰極)、(陽極/正孔注入層/発光層/電子注入層/陰極)等の多層構成で積層したものが挙げられる。

発光層には、必要に応じて、本発明の一般式 (I) ~ (IV) の化合物に加えてさらなる公知の発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料や電子注入材料を使用することもできる。有機EL素子は、多層構造にすることにより、クエンチング

による輝度や寿命の低下を防ぐことができる。必要があれば、発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料や電子注入材料を組み合わせて使用することができる。また、ドーピング材料により、発光輝度や発光効率の向上、赤色や青色の発光を得ることもできる。また、正孔注入層、発光層、電子注入層は、それぞれ二層以上の層構成により形成されても良い。その際には、正孔注入層の場合、電極から正孔を注入する層を正孔注入層、正孔注入層から正孔を受け取り発光層まで正孔を輸送する層を正孔輸送層と呼ぶ。同様に、電子注入層の場合、電極から電子を注入する層を電子注入層、電子注入層から電子を受け取り発光層まで電子を輸送する層を電子輸送層と呼ぶ。これらの各層は、材料のエネルギー準位、耐熱性、有機層又は金属電極との密着性等の各要因により選択されて使用される。

一般式 (I) ~ (IV) の化合物と共に発光層に使用できる発光材料又はドーピング材料としては、例えば、アントラセン、ナフタレン、フェナントレン、ピレン、テトラセン、コロネン、クリセン、フルオレセイン、ペリレン、フタロペリレン、ナフタロペリレン、ペリノン、フタロペリノン、ナフタロペリノン、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、クマリン、オキサジアゾール、アルダジン、ビスベンゾキサゾリン、ビススチリル、ピラジン、シクロペンタジエン、キノリン金属錯体、アミノキノリン金属錯体、ベンゾキノリン金属錯体、イミン、ジフェニルエチレン、ビニルアントラセン、ジアミノカルバゾール、ピラン、チオピラン、ポリメチレン、メロシアニン、イミダゾールキレート化オキシノイド化合物、キナクリドン、ルブレン及び蛍光色素等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

正孔注入材料としては、正孔を輸送する能力を持ち、陽極からの正孔注入効果、発光層又は発光材料に対して優れた正孔注入効果を有し、発光層で生成した励起子の電子注入層又は電子注入材料への移動を防止し、かつ薄膜形成能力の優れた化合物が好ましい。具体的には、フタロシアニン誘導体、ナフタロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、

イミダゾール、イミダゾロン、イミダゾールチオン、ピラゾリン、ピラゾロン、テトラヒドロイミダゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、ヒドラゾン、アシルヒドラゾン、ポリアリールアルカン、スチルベン、ブタジエン、ベンジジン型トリフェニルアミン、スチリルアミン型トリフェニルアミン、ジアミン型トリフェニルアミン等と、それらの誘導体、及びポリビニルカルバゾール、ポリシラン、導電性高分子等の高分子材料が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

本発明の有機EL素子において使用できる正孔注入材料の中で、さらに効果的な正孔注入材料は、芳香族三級アミン誘導体及びフタロシアニン誘導体である。

芳香族三級アミン誘導体としては、例えば、トリフェニルアミン、トリトリルアミン、トリルジフェニルアミン、N, N'-ジフェニル-N, N'-(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン、N, N, N', N'--(4-メチルフェニル)-1, 1'-フェニル-4, 4'-ジアミン、N, N, N', N'--(4-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン、N, N'-ジフェニル-N, N'-ジナフチル-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン、N, N'-ジフェニル-N, N'--(メチルフェニル)-N, N'--(4-n-ブチルフェニル)-フェナントレン-9, 10-ジアミン、N, N-ビス(4-ジ-4-トリルアミノフェニル)-4-フェニル-シクロヘキサン等、又はこれらの芳香族三級アミン骨格を有したオリゴマーもしくはポリマーであるが、これらに限定されるものではない。

フタロシアニン(Pc)誘導体としては、例えば、H<sub>2</sub>Pc、CuPc、CoPc、NiPc、ZnPc、PdPc、FePc、MnPc、ClAlPc、ClGaPc、ClInPc、ClSnPc、Cl<sub>2</sub>SiPc、(HO)AlPc、(HO)GaPc、VOPc、TiOPc、MoOPc、GaPc-O-GaPc等のフタロシアニン誘導体及びナフタロシアニン誘導体であるが、これらに限定されるものではない。

また、本発明の有機EL素子は、発光層と陽極との間に、これらの芳香族三級アミン誘導体及び／又はフタロシアニン誘導体を含有する層、例えば、前記正孔輸送層又は正孔注入層を形成してなると好ましい。

電子注入材料としては、電子を輸送する能力を持ち、陰極からの電子注入効果、発光層又は発光材料に対して優れた電子注入効果を有し、発光層で生成した励起子の正孔注入層への移動を防止し、かつ薄膜形成能力の優れた化合物が好ましい。具体的には、フルオレノン、アントラキノジメタン、ジフェノキノン、チオピランジオキシド、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、ペリレンテトラカルボン酸、フレオレニリデンメタン、アントラキノジメタン、アントロン等とそれらの誘導体が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、正孔注入材料に電子受容物質を、電子注入材料に電子供与性物質を添加することにより増感させることもできる。

本発明の有機EL素子において、さらに効果的な電子注入材料は、金属錯体化合物及び含窒素五員環誘導体である。

金属錯体化合物としては、例えば、8-ヒドロキシキノリナートリチウム、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)亜鉛、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)銅、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)マンガン、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム、トリス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)ガリウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナート)ベリリウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナート)亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリナート)クロロガリウム、ビス(2-メチル-8-キノリナート)(o-クレゾラート)ガリウム、ビス(2-メチル-8-キノリナート)(1-ナフトラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリナート)(2-ナフトラート)ガリウム等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

また、含窒素五員誘導体としては、例えば、オキサゾール、チアゾール、オキ

サジアゾール、チアジアゾール、トリアゾール誘導体が好ましい。具体的には、2, 5-ビス(1-フェニル)-1, 3, 4-オキサゾール、ジメチルPOPPO、2, 5-ビス(1-フェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ビフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、2, 5-ビス(1-ナフチル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、1, 4-ビス[2-(5-フェニルオキサジアゾリル)]ベンゼン、1, 4-ビス[2-(5-フェニルオキサジアゾリル)-4-tert-ブチルベンゼン]、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ビフェニル)-1, 3, 4-チアジアゾール、2, 5-ビス(1-ナフチル)-1, 3, 4-チアジアゾール、1, 4-ビス[2-(5-フェニルチアジアゾリル)]ベンゼン、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ビフェニル)-1, 3, 4-トリアゾール、2, 5-ビス(1-ナフチル)-1, 3, 4-トリアゾール、1, 4-ビス[2-(5-フェニルトリアゾリル)]ベンゼン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

本発明の有機EL素子においては、発光層中に、一般式(I)～(IV)の化合物の他に、発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料及び電子注入材料の少なくとも1種が同一層に含有されてもよい。また、本発明により得られた有機EL素子の、温度、湿度、雰囲気等に対する安定性の向上のために、素子の表面に保護層を設けたり、シリコンオイル、樹脂等により素子全体を保護することも可能である。

有機EL素子の陽極に使用される導電性材料としては、4 eVより大きな仕事関数を持つものが適しており、炭素、アルミニウム、バナジウム、鉄、コバルト、ニッケル、タンクステン、銀、金、白金、パラジウム等及びそれらの合金、ITO基板、NEESA基板に使用される酸化スズ、酸化インジウム等の酸化金属、さらにはポリチオフェンやポリピロール等の有機導電性樹脂が用いられる。陰極

に使用される導電性物質としては、4 eVより小さな仕事関数を持つものが適しており、マグネシウム、カルシウム、錫、鉛、チタニウム、イットリウム、リチウム、ルテニウム、マンガン、アルミニウム、フッ化リチウム等及びそれらの合金が用いられるが、これらに限定されるものではない。合金としては、マグネシウム／銀、マグネシウム／インジウム、リチウム／アルミニウム等が代表例として挙げられるが、これらに限定されるものではない。合金の比率は、蒸着源の温度、雰囲気、真空度等により制御され、適切な比率に選択される。陽極及び陰極は、必要があれば二層以上の層構成により形成されていても良い。

有機EL素子では、効率良く発光させるために、少なくとも一方の面は素子の発光波長領域において充分透明にすることが望ましい。また、基板も透明であることが望ましい。透明電極は、上記の導電性材料を使用して、蒸着やスパッタリング等の方法で所定の透光性が確保するように設定する。発光面の電極は、光透過率を10%以上にすることが望ましい。基板は、機械的、熱的強度を有し、透明性を有するものであれば限定されるものではないが、ガラス基板及び透明性樹脂フィルムがある。透明性樹脂フィルムとしては、ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリメチルメタアクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ナイロン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリサルホン、ポリエーテルサルファン、テトラフルオロエチレン-パフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、ポリビニルフルオライド、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオライド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリイミド、ポリプロピレン等が挙げられる。

本発明に係わる有機EL素子の各層の形成は、真空蒸着、スパッタリング、プラズマ、イオンプレーティング等の乾式成膜法やスピンドルコーティング、ディッピ

ング、フローコーティング等の湿式成膜法のいずれの方法を適用することができる。膜厚は特に限定されるものではないが、適切な膜厚に設定する必要がある。膜厚が厚すぎると、一定の光出力を得るために大きな印加電圧が必要になり効率が悪くなる。膜厚が薄すぎるとピンホール等が発生して、電界を印加しても充分な発光輝度が得られない。通常の膜厚は 5 nm～10 μm の範囲が適しているが、10 nm～0.2 μm の範囲がさらに好ましい。

湿式成膜法の場合、各層を形成する材料を、エタノール、クロロホルム、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の適切な溶媒に溶解又は分散させて薄膜を形成するが、その溶媒はいずれであっても良い。また、いずれの有機薄膜層においても、成膜性向上、膜のピンホール防止等のため適切な樹脂や添加剤を使用しても良い。使用の可能な樹脂としては、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリスルファン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、セルロース等の絶縁性樹脂及びこれらの共重合体、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリシラン等の光導電性樹脂、ポリチオフェン、ポリピロール等の導電性樹脂を挙げられる。また、添加剤としては、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤等を挙げられる。

以上のように、有機EL素子の有機薄膜層に本発明の有機EL素子用材料を用いることにより、寿命が長く、高発光効率で、色純度の高い青色発光が可能な有機EL素子を得ることができる。

本発明の有機EL素子は、壁掛けテレビのフラットパネルディスプレイ等の平面発光体、複写機、プリンター、液晶ディスプレイのバックライト又は計器類等の光源、表示板、標識灯等に利用できる。また、本発明の材料は、有機EL素子だけでなく、電子写真感光体、光電変換素子、太陽電池、イメージセンサー等の分野においても使用できる。

次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例

によってなんら限定されるものではない。

#### 合成例 1 (化合物 (1) の合成)

アルゴン気流下冷却管付き 300ミリリットル三口フラスコ中に、6, 12-ジブロモクリセン 3.8 g (10 mmol)、N-フェニル-2-ナフチルアミン 5.4 g (25 mmol)、酢酸パラジウム 0.03 g (1.5 mol%)、トリ-*t*-ブチルホスフィン 0.06 g (3 mol%)、*t*-ブロトキシナトリウム 2.4 g (25 mmol)、乾燥トルエン 100ミリリットルを加えた後、100°Cにて一晩加熱攪拌した。反応終了後、析出した結晶を濾取し、トルエン 50ミリリットル、メタノール 100ミリリットルにて洗浄し、淡黄色粉末 6.4 g を得た。このものは、NMRスペクトル (図1参照) 及びFD-MS (フィールドディイソレーションマススペクトル) の測定により、化合物 (1) と同定した (収率 98%)。

なお、NMRスペクトルは、溶媒がCDCl<sub>3</sub>、(株)日立製作所製 R-1900 (90 MHz) フーリエ変換核磁気共鳴装置にて測定した。

#### 合成例 2 (化合物 (2) の合成)

アルゴン気流下冷却管付き 300ミリリットル三口フラスコ中に、6, 12-ジブロモクリセン 3.8 g (10 mmol)、4-メチルジフェニルアミン 4.5 g (25 mmol)、酢酸パラジウム 0.03 g (1.5 mol%)、トリ-*t*-ブチルホスフィン 0.06 g (3 mol%)、*t*-ブロトキシナトリウム 2.4 g (25 mmol)、乾燥トルエン 100ミリリットルを加えた後、100°Cにて一晩加熱攪拌した。反応終了後、析出した結晶を濾取し、トルエン 50ミリリットル、メタノール 100ミリリットルにて洗浄し、淡黄色粉末 5.4 g を得た。このものは、NMRスペクトル (図2参照) 及びFD-MSの測定により、化合物 (2) と同定した (収率 92%)。なお、NMRスペクトルは、合成例 1 と同様の条件にて測定した。

#### 合成例 3 (化合物 (5) の合成)

アルゴン気流下冷却管付き 300ミリリットル三口フラスコ中に、6, 12-ジプロモクリセン 3.8 g (10 mmol)、p、p'-ジトリルアミン 4.9 g (25 mmol)、酢酸パラジウム 0.03 g (1.5 mol%)、トリ-*t*-ブチルホスフィン 0.06 g (3 mol%)、*t*-ブロトキシナトリウム 2.4 g (25 mmol)、乾燥トルエン 100ミリリットルを加えた後、100°Cにて一晩加熱攪拌した。反応終了後、析出した結晶を濾取し、トルエン 50ミリリットル、メタノール 100ミリリットルにて洗浄し、淡黄色粉末 5.7 gを得た。このものは、NMRスペクトル（図3参照）及びFD-MSの測定により、化合物（5）と同定した（收率 93%）。なお、NMRスペクトルは、合成例1と同様の条件にて測定した。

#### 合成例4（化合物（6）の合成）

アルゴン気流下冷却管付き 300ミリリットル三口フラスコ中に、6, 12-ジプロモクリセン 3.8 g (10 mmol)、m、m'-ジトリルアミン 4.9 g (25 mmol)、酢酸パラジウム 0.03 g (1.5 mol%)、トリ-*t*-ブチルホスフィン 0.06 g (3 mol%)、*t*-ブロトキシナトリウム 2.4 g (25 mmol)、乾燥トルエン 100ミリリットルを加えた後、100°Cにて一晩加熱攪拌した。反応終了後、析出した結晶を濾取し、トルエン 50ミリリットル、メタノール 100ミリリットルにて洗浄し、淡黄色粉末 5.5 gを得た。このものは、NMRスペクトル（図4参照）及びFD-MSの測定により、化合物（6）と同定した（收率 89%）。なお、NMRスペクトルは、合成例1と同様の条件にて測定した。

#### 合成例5（化合物（8）の合成）

アルゴン気流下冷却管付き 300ミリリットル三口フラスコ中に、6, 12-ジプロモクリセン 3.8 g (10 mmol)、4-エチルジフェニルアミン 4.9 g (25 mmol)、酢酸パラジウム 0.03 g (1.5 mol%)、トリ-*t*-ブチルホスフィン 0.06 g (3 mol%)、*t*-ブロトキシナトリウム 2.

4 g (25 mmol)、乾燥トルエン100ミリリットルを加えた後、100°Cにて一晩加熱攪拌した。反応終了後、析出した結晶を濾取し、トルエン50ミリリットル、メタノール100ミリリットルにて洗浄し、淡黄色粉末5.7 gを得た。このものは、NMRスペクトル（図5参照）及びFD-MSの測定により、化合物（8）と同定した（收率92%）。なお、NMRスペクトルは、合成例1と同様の条件にて測定した。

#### 合成例6（化合物（9）の合成）

アルゴン気流下冷却管付き300ミリリットル三口フラスコ中に、6, 12-ジプロモクリセン3.8 g (10 mmol)、4-イソプロピルジフェニルアミン5.2 g (25 mmol)、酢酸パラジウム0.03 g (1.5 mol%)、トリ-*t*-ブチルホスフィン0.06 g (3 mol%)、*t*-ブロトキシナトリウム2.4 g (25 mmol)、乾燥トルエン100ミリリットルを加えた後、100°Cにて一晩加熱攪拌した。反応終了後、析出した結晶を濾取し、トルエン50ミリリットル、メタノール100ミリリットルにて洗浄し、淡黄色粉末6.3 gを得た。このものは、NMRスペクトル（図6参照）及びFD-MSの測定により、化合物（9）と同定した（收率98%）。なお、NMRスペクトルは、合成例1と同様の条件にて測定した。

#### 合成例7（化合物（10）の合成）

アルゴン気流下冷却管付き300ミリリットル三口フラスコ中に、6, 12-ジプロモクリセン3.8 g (10 mmol)、4-*t*-ブチルジフェニルアミン5.6 g (25 mmol)、酢酸パラジウム0.03 g (1.5 mol%)、トリ-*t*-ブチルホスフィン0.06 g (3 mol%)、*t*-ブロトキシナトリウム2.4 g (25 mmol)、乾燥トルエン100ミリリットルを加えた後、100°Cにて一晩加熱攪拌した。反応終了後、析出した結晶を濾取し、トルエン50ミリリットル、メタノール100ミリリットルにて洗浄し、淡黄色粉末5.3 gを得た。このものは、NMRスペクトル（図7参照）及びFD-MSの測定によ

り、化合物（10）と同定した（收率79%）。なお、NMRスペクトルは、合成例1と同様の条件にて測定した。

#### 合成例8（化合物（11）の合成）

アルゴン気流下冷却管付き300ミリリットル三口フラスコ中に、6, 12-ジブロモクリセン3.8g（10mmol）、4-イソプロピルフェニル-p-トリルアミン5.6g（25mmol）、酢酸パラジウム0.03g（1.5mol%）、トリー-t-ブチルホスフィン0.06g（3mol%）、t-ブトキシナトリウム2.4g（25mmol）、乾燥トルエン100ミリリットルを加えた後、100℃にて一晩加熱攪拌した。反応終了後、析出した結晶を濾取し、トルエン50ミリリットル、メタノール100ミリリットルにて洗浄し、淡黄色粉末6.0gを得た。このものは、NMRスペクトル（図8参照）及びFD-MSの測定により、化合物（11）と同定した（收率89%）。なお、NMRスペクトルは、合成例1と同様の条件にて測定した。

#### 合成例9（化合物（12）の合成）

アルゴン気流下冷却管付き300ミリリットル三口フラスコ中に、6, 12-ジブロモクリセン3.8g（10mmol）、4-ジイソプロピルフェニルアミン6.3g（25mmol）、酢酸パラジウム0.03g（1.5mol%）、トリー-t-ブチルホスフィン0.06g（3mol%）、t-ブトキシナトリウム2.4g（25mmol）、乾燥トルエン100ミリリットルを加えた後、100℃にて一晩加熱攪拌した。反応終了後、析出した結晶を濾取し、トルエン50ミリリットル、メタノール100ミリリットルにて洗浄し、淡黄色粉末6.9gを得た。このものは、NMRスペクトル（図9参照）及びFD-MSの測定により、化合物（12）と同定した（收率95%）。なお、NMRスペクトルは、合成例1と同様の条件にて測定した。

#### 合成例10（化合物（14）の合成）

アルゴン気流下冷却管付き300ミリリットル三口フラスコ中に、6, 12-

ジプロモクリセン3.8 g (10 mmol)、ジ-2-ナフチルアミン6.7 g (25 mmol)、酢酸パラジウム0.03 g (1.5 mol%)、トリ-*t*-ブチルホスフィン0.06 g (3 mol%)、*t*-ブロトキシナトリウム2.4 g (25 mmol)、乾燥トルエン100ミリリットルを加えた後、100°Cにて一晩加熱攪拌した。反応終了後、析出した結晶を濾取し、トルエン50ミリリットル、メタノール100ミリリットルにて洗浄し、淡黄色粉末7.2 gを得た。このものは、NMRスペクトル(図10参照)及びFD-MSの測定により、化合物(14)と同定した(收率94%)。なお、NMRスペクトルは、合成例1と同様の条件にて測定した。

#### 合成例11(化合物(19)の合成)

アルゴン気流下冷却管付き300ミリリットル三口フラスコ中に、6,12-ジプロモクリセン3.8 g (10 mmol)、4-(ジ-*p*-トリルアミノ)フェニルボロン酸7.9 g (25 mmol)、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム0.17 g (1.5 mol%)、炭酸ナトリウム水溶液30ミリリットル(60 mmol、2M)、トルエン60ミリリットルを加えた後、100°Cにて一晩加熱攪拌した。反応終了後、析出した結晶を濾取し、トルエン50ミリリットル、メタノール100ミリリットルにて洗浄し、淡黄色粉末7.3 gを得た。このものは、NMRスペクトル(図11参照)及びFD-MSの測定により、化合物(19)と同定した(收率95%)。なお、NMRスペクトルは、合成例1と同様の条件にて測定した。

#### 実施例1

25×75×1.1 mmサイズのガラス基板上に、膜厚120 nmのインジウムスズ酸化物からなる透明電極を設けた。このガラス基板に紫外線及びオゾンを照射して洗浄したのち、真空蒸着装置にこの基板を設置した。

まず、正孔注入層として、N',N'',-ビス[4-(ジフェニルアミノ)フェニル]-N',N'',-ジフェニルビフェニル-4,4'-ジアミンを60 n

mの厚さに蒸着したのち、その上に正孔輸送層として、N, N, N', N' - テトラキス(4-ビフェニル)-4, 4' - ベンジジンを20 nmの厚さに蒸着した。次いで、10, 10' - ビス[1, 1', 4', 1'']テルフェニル-2-イル-9, 9' - ビアントラセニルと上記化合物(2)とを、重量比40:2で同時蒸着し、厚さ40 nmの発光層を形成した。

次に、電子注入層として、トリス(8-ヒドロキシキノリナト)アルミニウムを10 nmの厚さに蒸着した。次に、フッ化リチウムを1 nmの厚さに蒸着し、次いで、アルミニウムを150 nmの厚さに蒸着した。このフッ化リチウム/アルミニウム膜は陰極として機能する。このようにして有機EL素子を作製した。

得られた有機EL素子に通電試験を行ったところ、電圧6 V、電流密度10 mA/cm<sup>2</sup>にて、発光輝度410 cd/m<sup>2</sup>の青色発光(発光極大波長: 457 nm)が得られた。また、初期輝度500 cd/m<sup>2</sup>で直流の連続通電試験を行ったところ、半減寿命は2160時間であった。

### 実施例2

実施例1において、化合物(2)の代わりに化合物(5)を用いた以外は同様にして有機EL素子を作製した。

得られた有機EL素子に通電試験を行ったところ、電圧6.5 V、電流密度10 mA/cm<sup>2</sup>にて、発光輝度596 cd/m<sup>2</sup>の青色発光(発光極大波長: 463 nm)が得られた。また、実施例1と同様にして連続通電試験を行ったところ、半減寿命は3880時間であった。

### 実施例3

実施例1において、化合物(2)の代わりに化合物(11)を用いた以外は同様にして有機EL素子を作製した。

得られた有機EL素子に通電試験を行ったところ、電圧6.3 V、電流密度10 mA/cm<sup>2</sup>にて、594 cd/m<sup>2</sup>の青色発光(発光極大波長: 462 nm)が得られた。また、実施例1と同様にして連続通電試験を行ったところ、半減

寿命は 4590 時間であった。

#### 比較例 1

実施例 1において、化合物（2）の代わりに 6,12-ビス（ジフェニルアミノ）クリセンを用いて、有機EL素子を作製した。

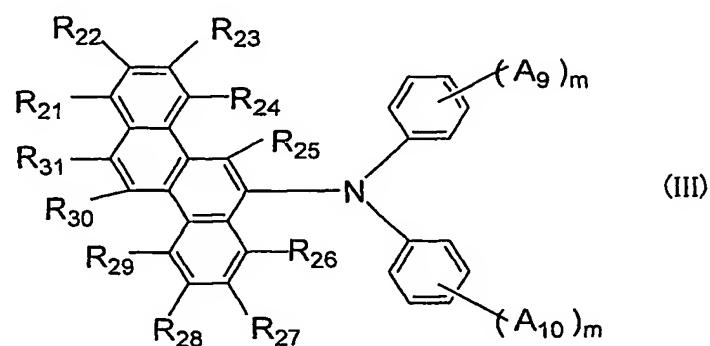
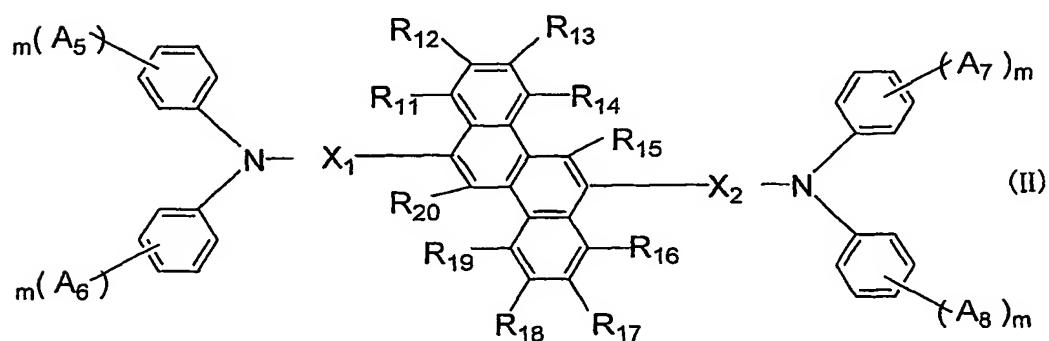
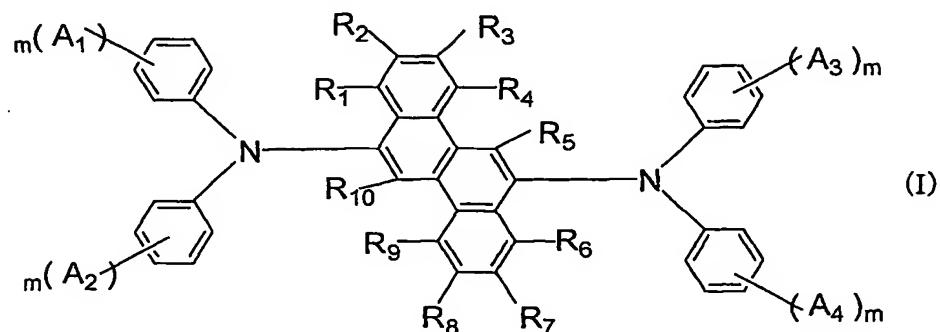
得られた有機EL素子に通電試験を行ったところ、電圧 6.2 V、電流密度 10 mA/cm<sup>2</sup>にて、311 cd/m<sup>2</sup>の青色発光（発光極大波長：451 nm）が得られた。また、実施例 1 と同様にして連続通電試験を行ったところ、半減寿命は 1000 時間と短かった。

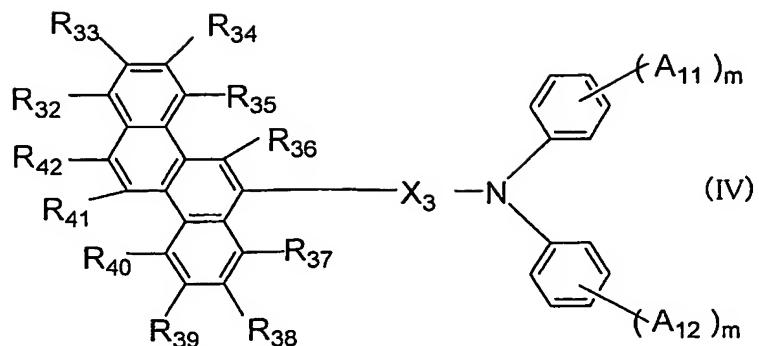
#### 産業上の利用可能性

本発明の有機EL素子材料を発光材料として使用した有機EL素子は、低い印加電圧で実用上充分な発光輝度が得られ、発光効率が高く、長時間使用しても劣化しづらく寿命が長い。

## 請求の範囲

1. 下記一般式 (I) ~ (IV) のいずれかで表される芳香族アミン誘導体からなる有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。





(式中、A<sub>1</sub>～A<sub>12</sub>は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルキル基、置換もしくは無置換の核炭素数5～50のアリール基、置換もしくは無置換の核炭素数3～50のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコキシリル基、置換もしくは無置換の核炭素数5～50のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の炭素数1～20のアルキルアミノ基、又はハロゲン原子を表し、mは0～5の整数を表す。mが2以上の場合、A<sub>1</sub>～A<sub>12</sub>は、それぞれ同一でも異なっていてもよく、互いに連結して飽和もしくは不飽和の環を形成してもよい。また、A<sub>1</sub>とA<sub>2</sub>、A<sub>3</sub>とA<sub>4</sub>、A<sub>5</sub>とA<sub>6</sub>、A<sub>7</sub>とA<sub>8</sub>、A<sub>9</sub>とA<sub>10</sub>、A<sub>11</sub>とA<sub>12</sub>は、それぞれ、連結して飽和もしくは不飽和の環を形成してもよい。ただし、一般式(I)においてA<sub>1</sub>～A<sub>4</sub>の全てが水素原子である場合ではなく、一般式(II)においてA<sub>5</sub>～A<sub>8</sub>の全てが水素原子である場合ではなく、一般式(III)においてA<sub>9</sub>及びA<sub>10</sub>が共に水素原子である場合はなく、一般式(IV)においてA<sub>11</sub>及びA<sub>12</sub>が共に水素原子である場合はない。)

R<sub>1</sub>～R<sub>12</sub>は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の炭素数1～20のアルキル基、置換もしくは無置換の核炭素数6～20のアリール基、又はシアノ基を表す。)

X<sub>1</sub>～X<sub>3</sub>は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の核炭素数6～20のアリーレン基を表す。)

2. 有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料である請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。
3. 陰極と陽極間に少なくとも発光層を含む一層又は複数層からなる有機薄膜層が挟持されている有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機薄膜層の少なくとも1層が、請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を単独又は混合物の成分として含有する有機エレクトロルミネッセンス素子。
4. 陰極と陽極間に少なくとも発光層を含む一層又は複数層からなる有機薄膜層が挟持されている有機エレクトロルミネッセンス素子において、該発光層が、請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を0.1～20重量%含有する有機エレクトロルミネッセンス素子。
5. 芳香族三級アミン誘導体及び／又はフタロシアニン誘導体を含有する層を、発光層と陽極との間に形成してなる請求項3に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
6. 芳香族三級アミン誘導体及び／又はフタロシアニン誘導体を含有する層を、発光層と陽極との間に形成してなる請求項4に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
7. 青色系発光する請求項3～6のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

四 1

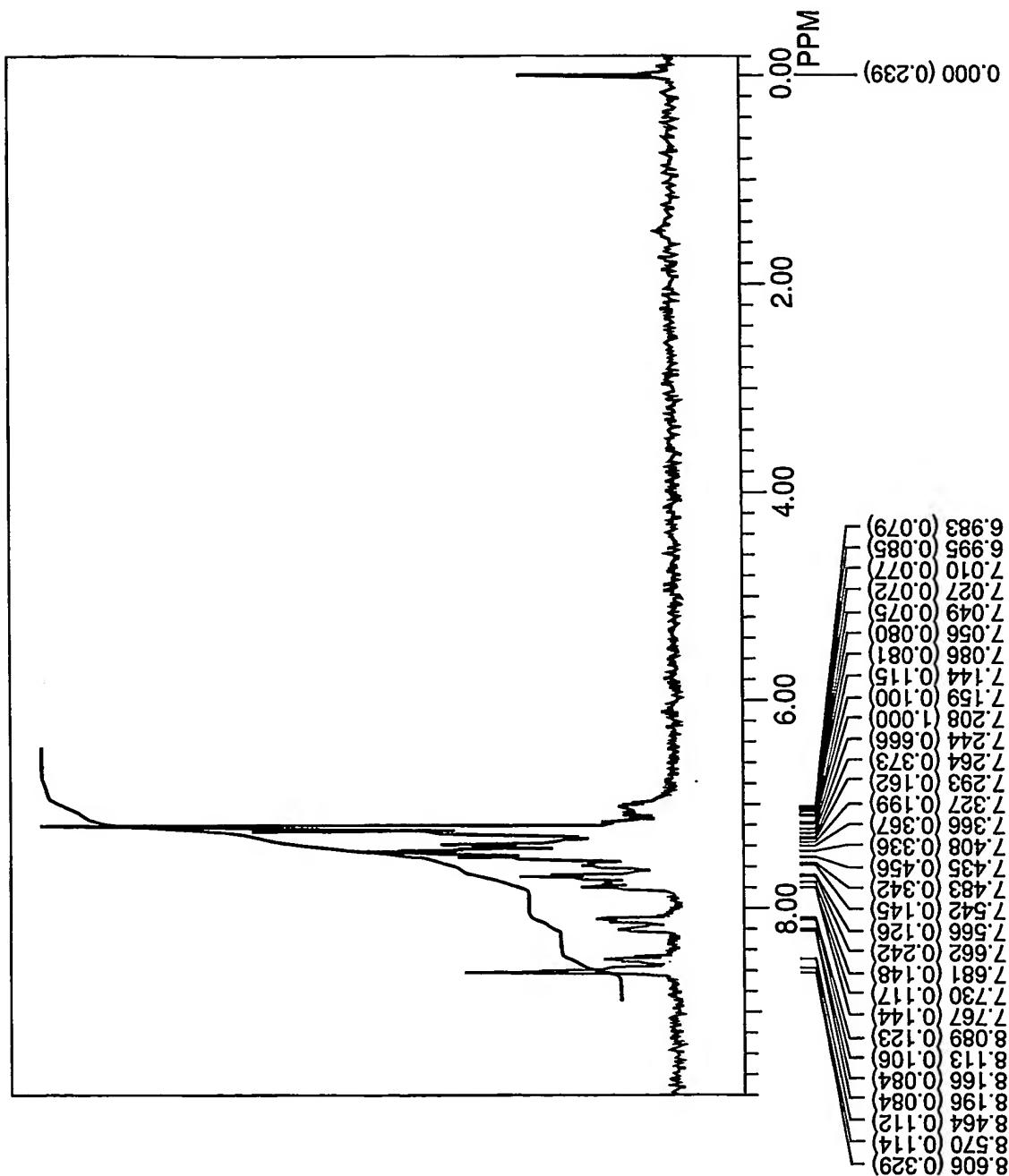


図 2

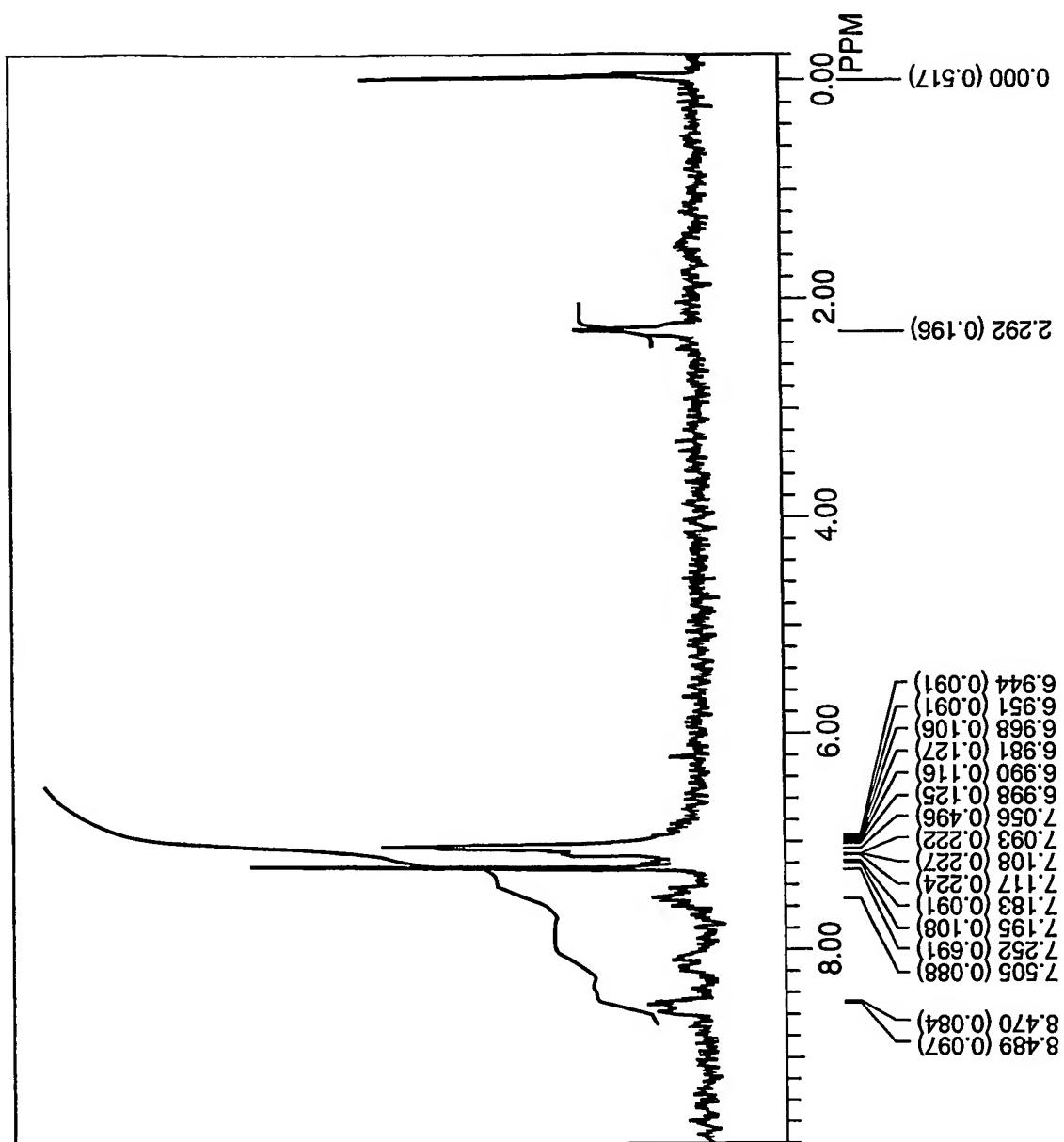


図 3

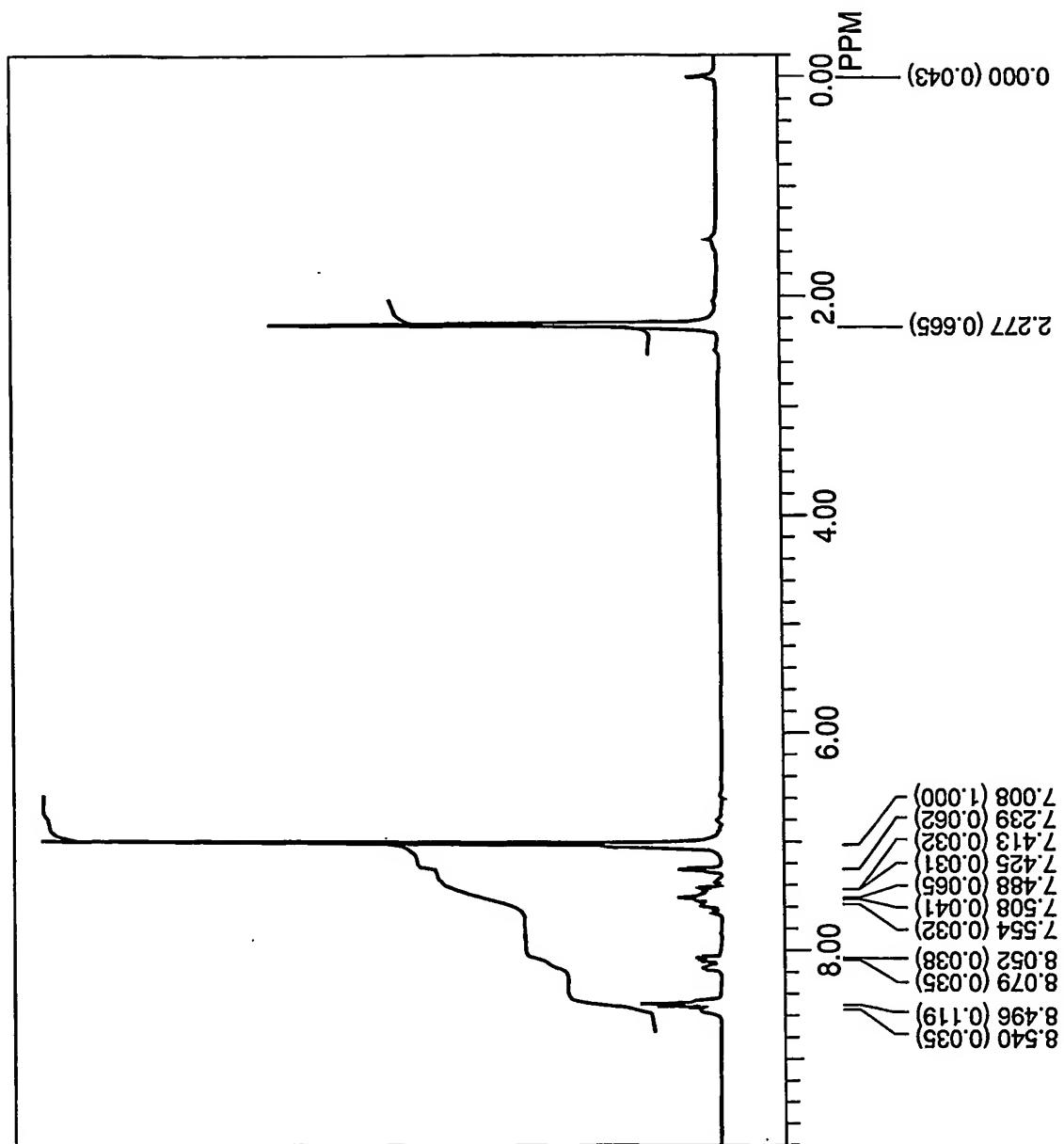


図 4

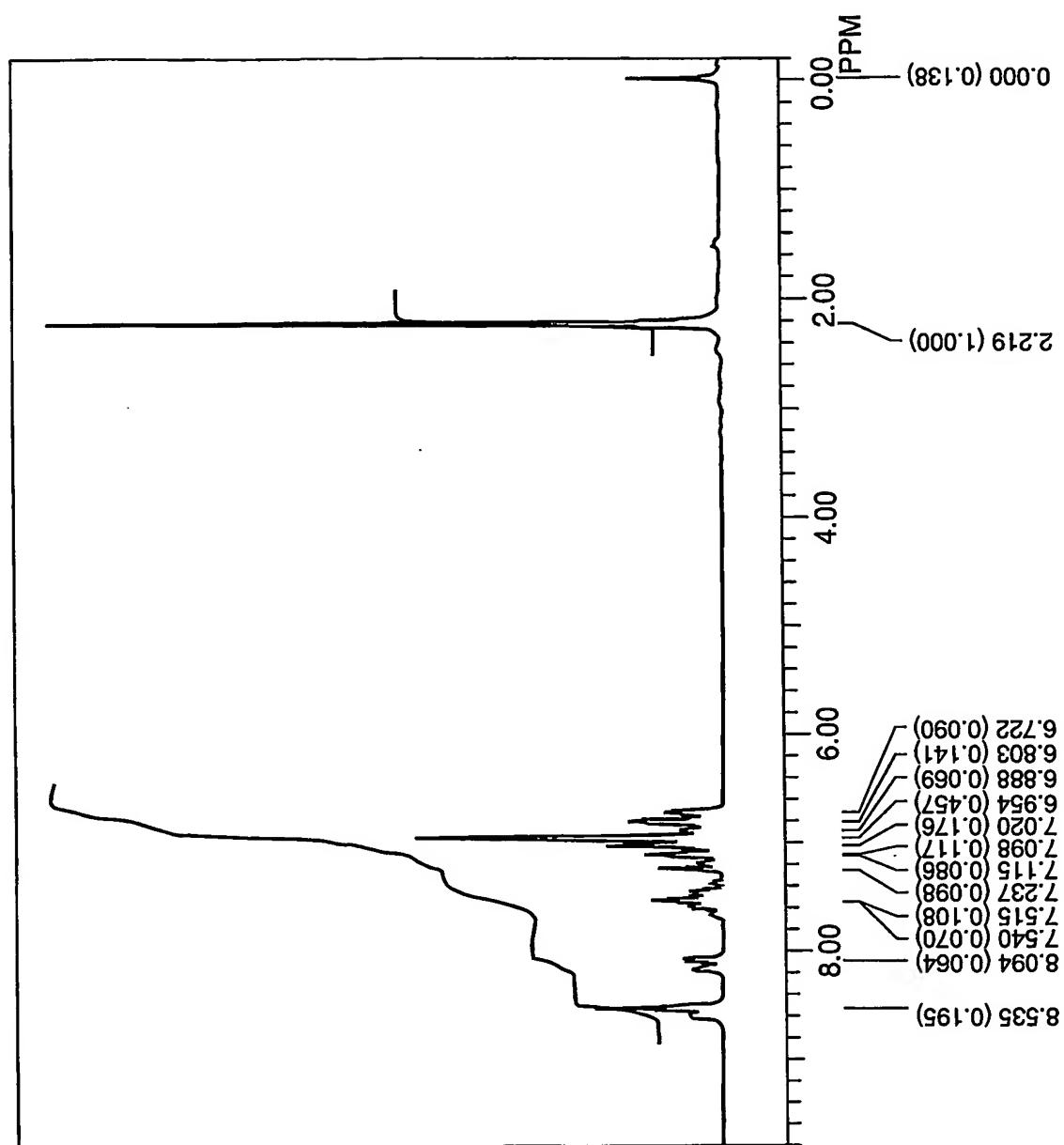
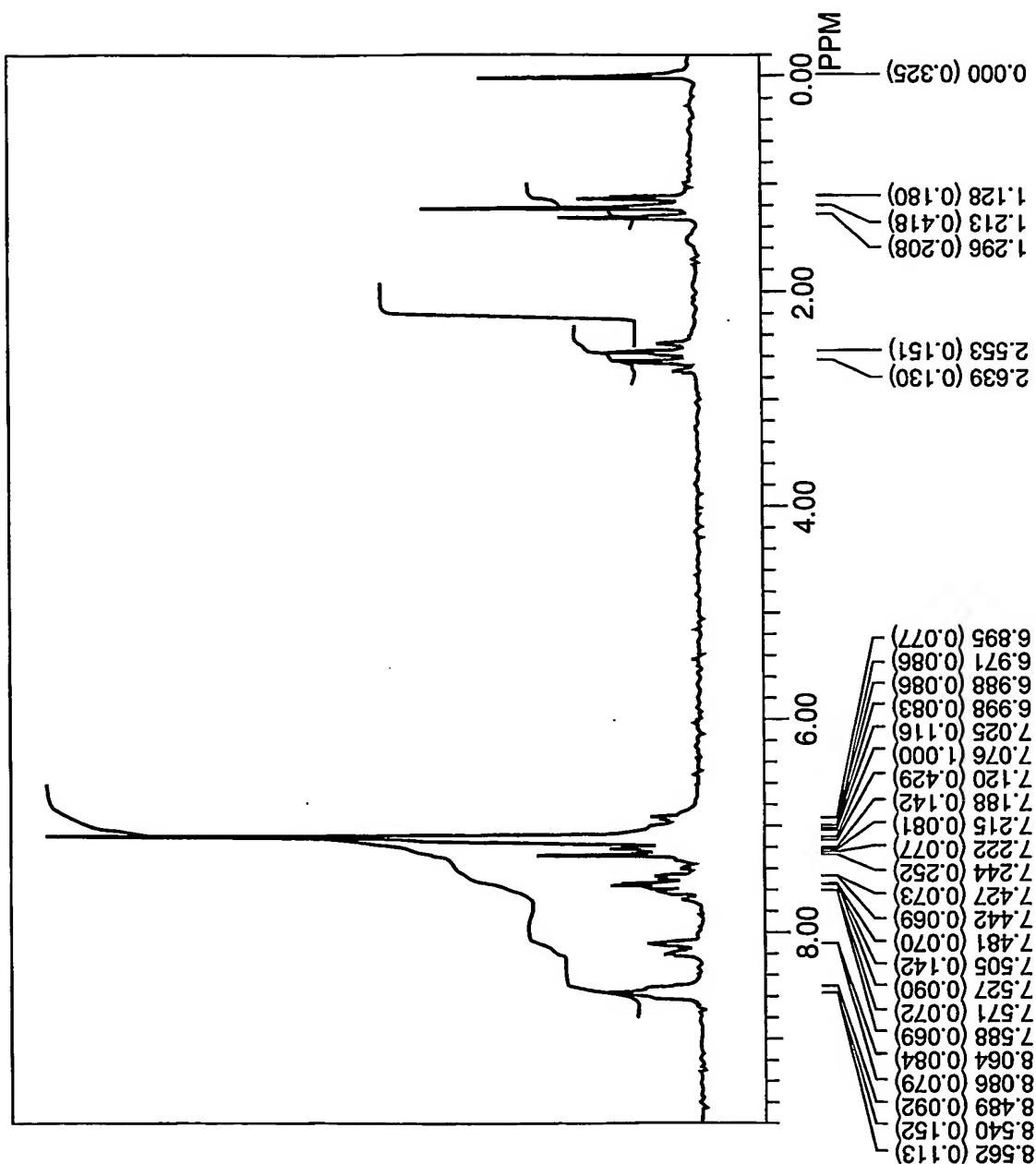
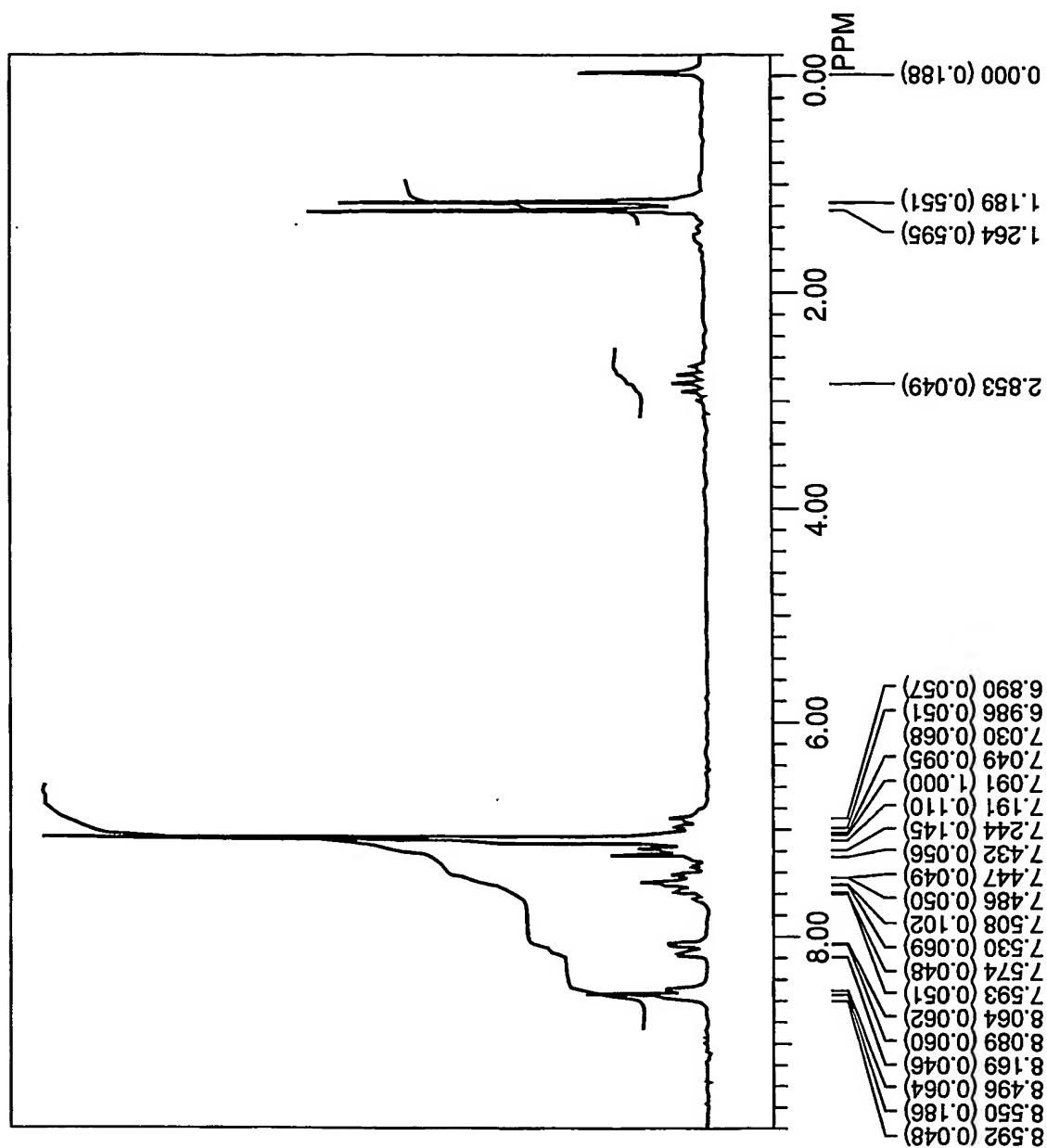


図 5



6



7

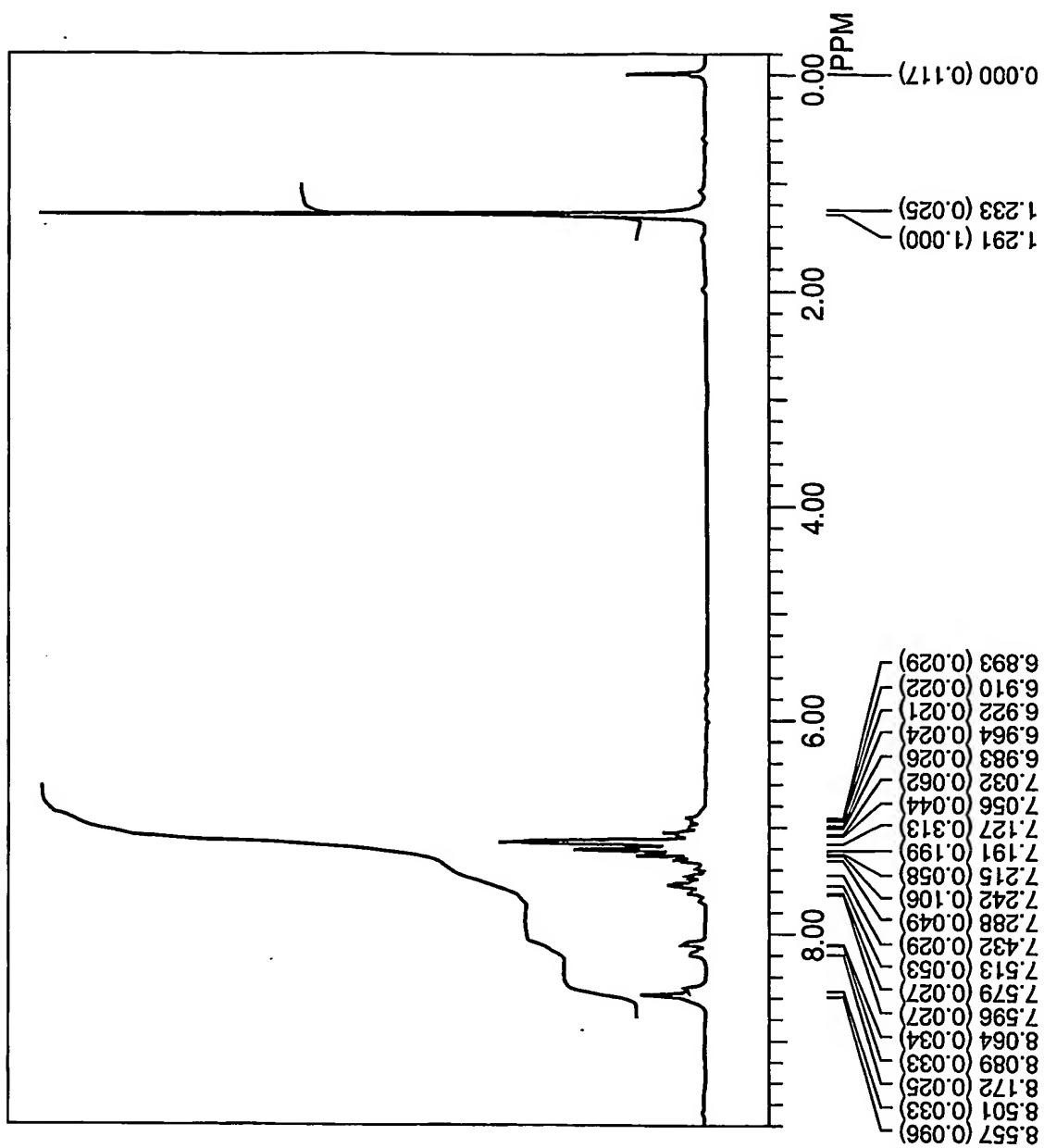


图 8

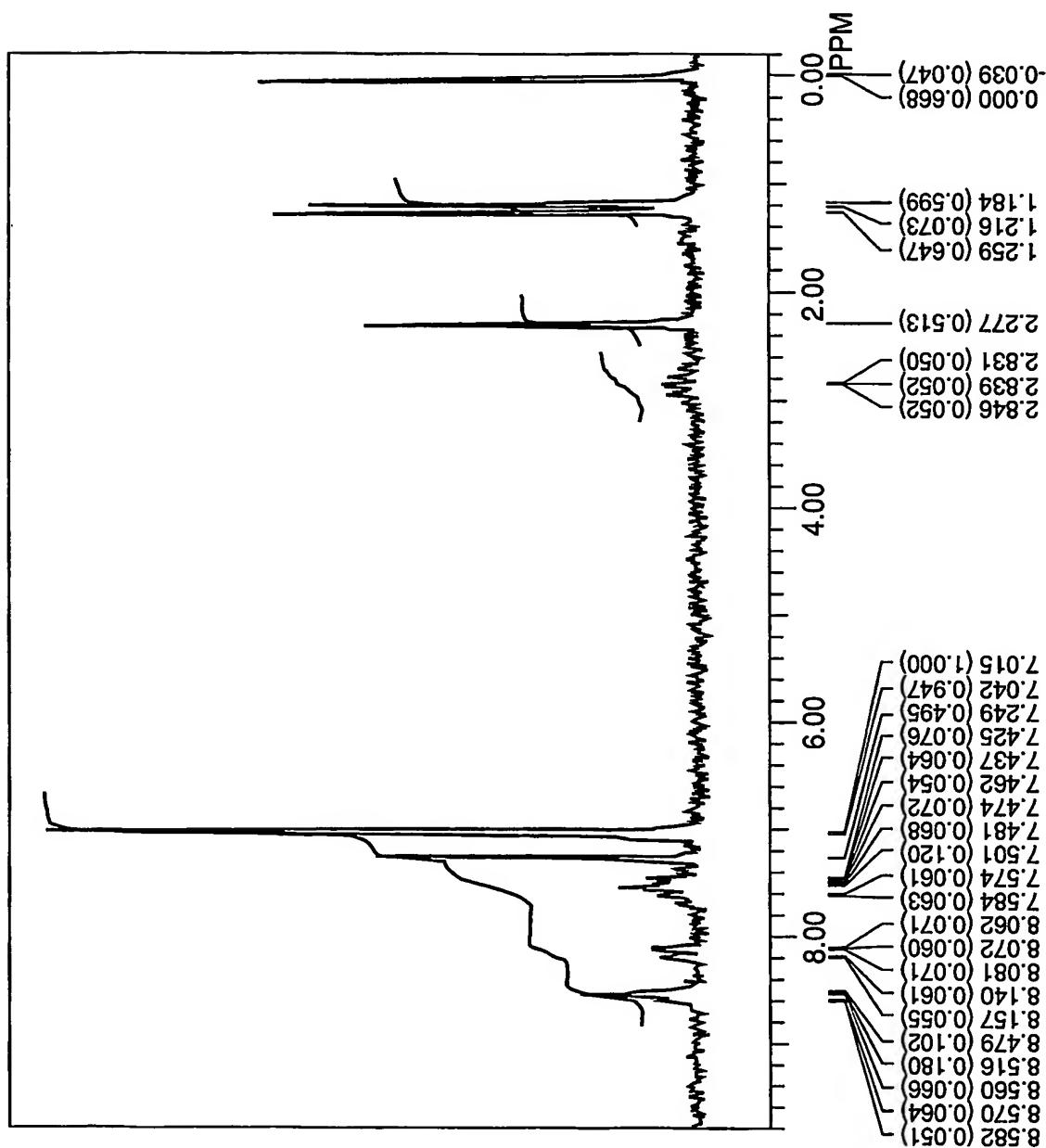


図 6

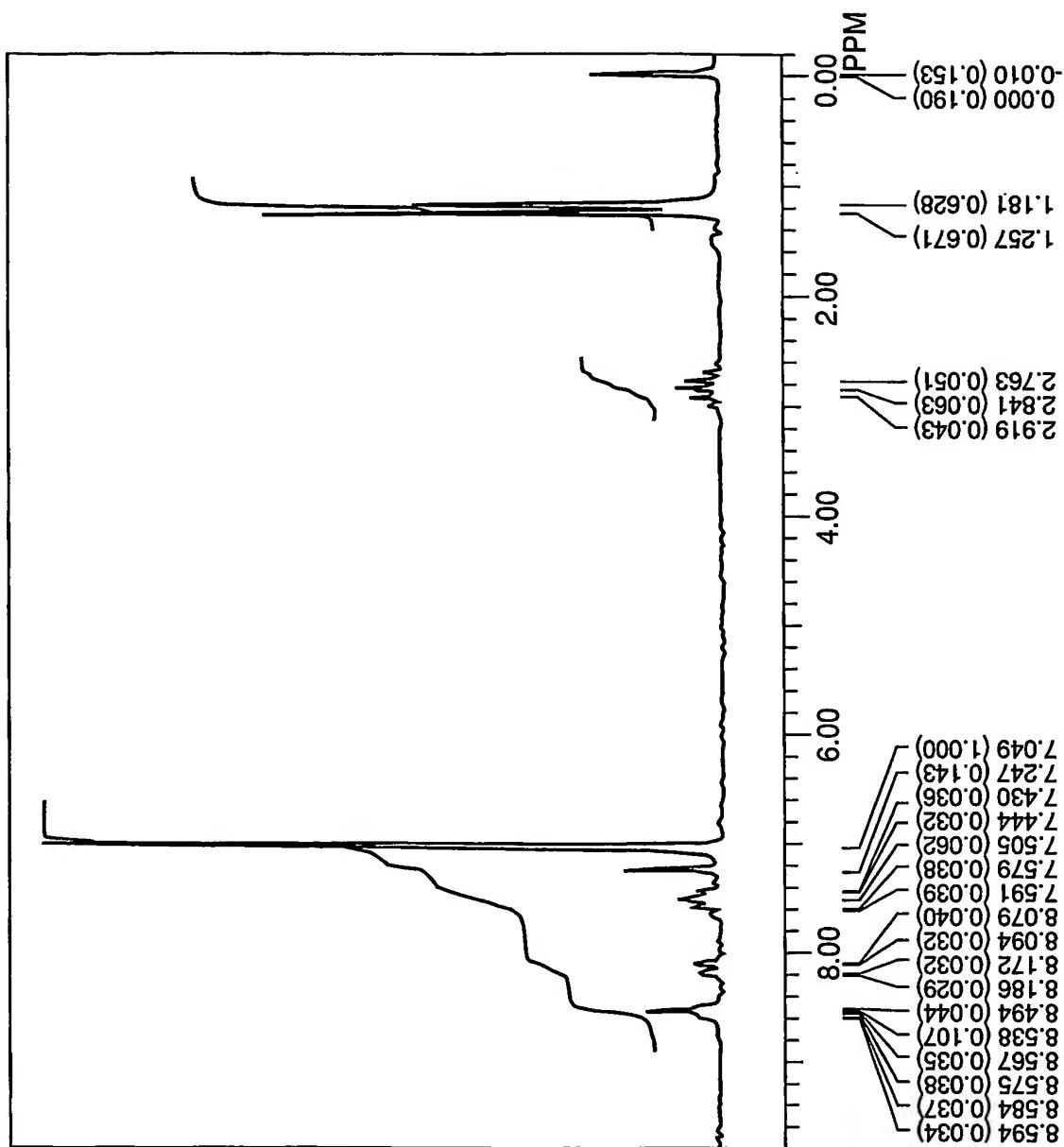


図 10

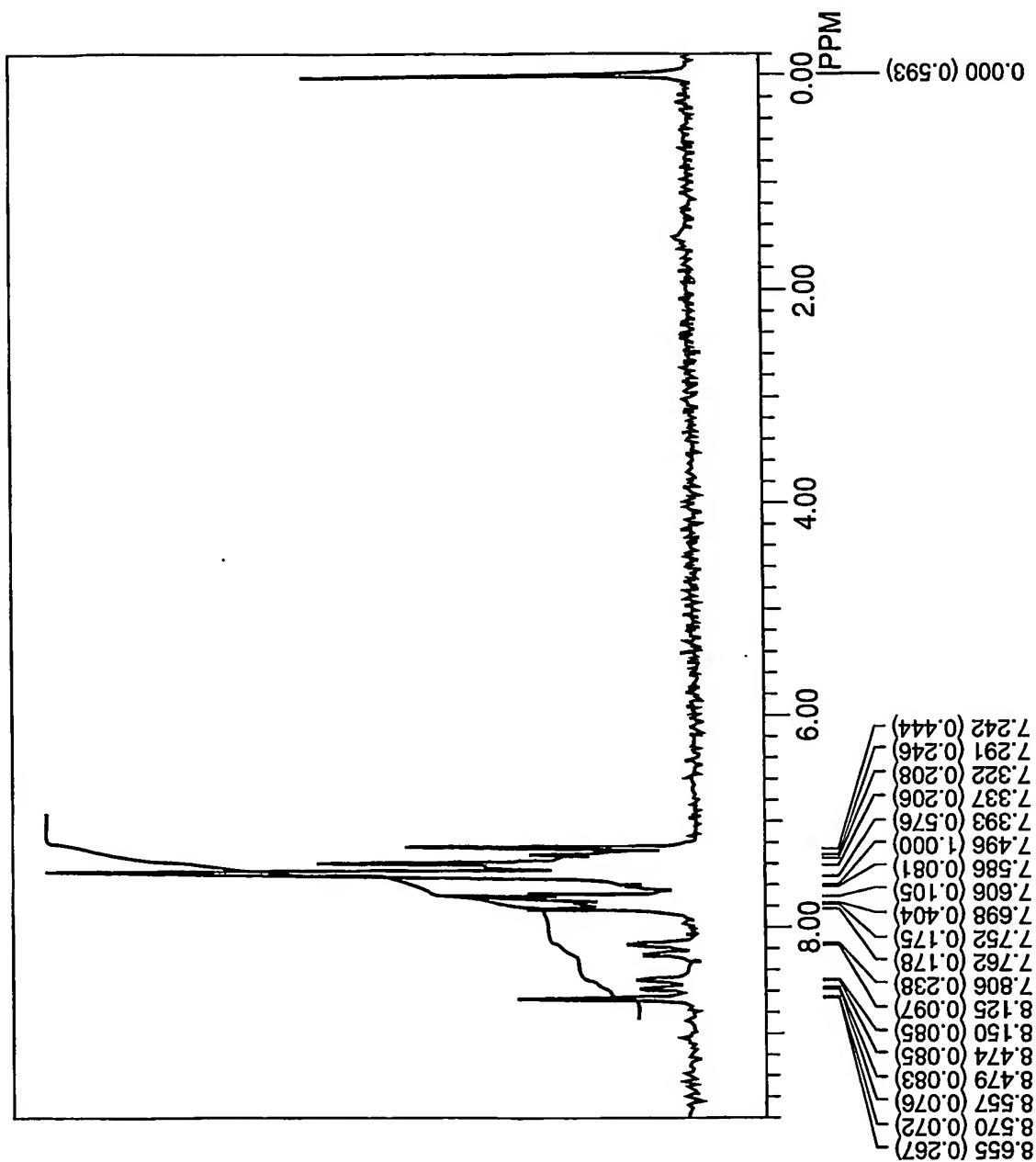


図 11

